

Tertiäres Caesiumphosphat, $\text{Cs}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

wurde wie das entsprechende Rubidiumsals dargestellt. Aus der stark concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sich bei längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure das Salz in sehr kleinen, weissen Kryställchen ab, die sich äusserst leicht in Wasser lösen, an feuchter Luft zerfliessen und alkalische Reaction zeigen.

0.2985 g Sbst.: 0.0455 g H_2O . — 0.25 g Sbst.: 0.2325 g Cs_2SO_4 . —
0.136 g Sbst.: 0.0255 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 $\text{Cs}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($10\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. H_2O 15.44, Cs_2O 72.39, P_2O_5 12.18.
Gef. » 15.24, » 72.41, » 11.95.

Caesiummetaphosphat, CsPO_3 ,

entsteht durch Glühen des Monocaesiumphosphats über dem Gasgebläse als weisse, grobkörnige, sehr schwer schmelzbare Masse, die sich in Wasser mit schwach saurer Reaction löst.

0.1705 g Sbst.: 0.146 g Cs_2SO_4 . — 0.238 g Sbst.: 0.1245 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 CsPO_3 ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. Cs_2O 66.46, P_2O_5 33.54.
Gef. » 66.67, » 33.37.

Caesiumpyrophosphat, $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Dicaesiumphosphat wird durch Glühen in das Pyrophosphat übergeführt. Dieses stellt eine äusserst hygroskopische, weisse, glasige Masse dar, deren wässrige Lösung alkalisch reagirt.

0.4456 g Sbst.: 0.456 g Cs_2SO_4 . — 0.4456 g Sbst.: 0.1415 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Ber. Cs_2O 79.85, P_2O_5 20.15.
Gef. » 79.68, » 20.25.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

623. P. Walden: Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes.

(Eingegangen am 5. December 1901.)

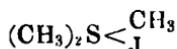
Nachdem 1863 Butlerow¹⁾ die Sechswerthigkeit des Schwefels zuerst ausgesprochen, welcher Ansicht Erlenmeyer¹⁾ beitrug, hat 1871 Mendelejew²⁾ diese Ansicht seinem Systeme der Elemente einverleibt und sagt Folgendes:

»Chlor kann entsprechend als siebenwerthiges Element angesehen werden — was verbürgt uns denn, dass nicht auch Wasserstoff und Sauerstoff vielwerthig sind?«

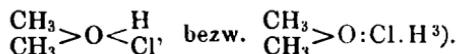
¹⁾ Butlerow, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 6, 507 [1863]; Erlenmeyer, ibd. 7, 631, 633 [1864].

²⁾ Mendelejew, Ostw. Klassiker, Nr. 68, 108.

Einen experimentellen Ausgang nahm die Ansicht von der Viel- bzw. Vier-Werthigkeit des Sauerstoffs erst 1875 mit Friedel's¹⁾ Untersuchungen über die Vereinigung von Methyläther mit Salzsäuregas, wobei die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ sich bildet. Nach der Feststellung der Existenzgebiete dieser Verbindung discutirt Friedel die Constitution des Körpers und kommt zum Schluss, dass dem Sauerstoff dieser Verbindung vier Valenzen innewohnen; hierbei geht Friedel von der Anschauung aus, dass die Werthigkeit sowohl von der Temperatur, als auch von der Natur der einwirkenden Elemente (Radicale) beeinflusst und bedingt wird; neben den normalen zwei Valenzen treten beim Sauerstoff unter gewissen Bedingungen noch zwei Supplementärvalenzen auf, wie solches (durch Cahours) auch für den Schwefel nachgewiesen worden war, indem aus $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ und CH_3J die salzartige Verbindung der vierwerthigen Schwefels



sich bildet. Einen Beweis für die Quadrivalenz des Sauerstoffs erblickte Friedel in den von Rose nachgewiesenen Quadrantoxyden Ag_4O , Cu_2O u. a., eine praktische Anwendung derselben findet er zur Erklärung der Verbindungen mit Krystallwasser. Wurtz²⁾ gab dem Friedel'schen Körper die Formel



Nach Zecchini⁴⁾ muss jedoch die Existenz dieses Körpers, bzw. der Verbindungen des vierwerthigen Sauerstoffs vom Typus OR_4 verneint werden, wogegen Kuenen⁵⁾ die Frage als »noch nicht einer befriedigenden Lösung fähig« bezeichnet⁶⁾. Wir haben indessen allen Grund, die Friedel'sche Verbindung als existenzfähig zu betrachten, umsomehr als nach F. Jüttner⁷⁾ auch der Aethyläther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ als Base fungiren und mit Chlorwasserstoff eine salzartige chemische Verbindung liefern kann.

van't Hoff verdanken wir folgende Betrachtungen, die er (1877) in seinen »Ansichten über die organische Chemie«⁸⁾ ausgesprochen at: Beim Vergleich der Sauerstoff- und Schwefel-Derivate bemerkt

¹⁾ Friedel, Bull. soc. chim. [2] 24, 166, 241 [1875].

²⁾ Wurtz, Atom. Theorie.

³⁾ Heyes, Phil. Mag. [5] 25, 232 [1888].

⁴⁾ Zecchini, Zeitschr. für physik. Chem. 19, 431 [1896].

⁵⁾ Kuenen, Zeitschr. für physik. Chem. 37, 485 [1901].

⁶⁾ Vergl. auch van't Hoff, Ansichten über die org. Chem. I, 56 [1877].

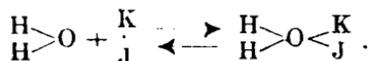
⁷⁾ F. Jüttner, Zeitschr. für physik. Chem. 38, 56 [1901].

⁸⁾ van't Hoff, Ansichten über die organische Chemie, I. Theil, 62f [1877—1881].

man, »dass zwei neue Sauerstoff- und Schwefel-Valenzen in den Vordergrund traten«. . . »In seinen zwei ersteren Valenzen ist der Schwefel bestimmt negativ, . . . ganz anders die dritte und vierte Valenz, die . . . dem Schwefel eine basische Natur geben«. . . »Auch beim Sauerstoff im Methylalkohol und Methyloxyd war dies schon ersichtlich; wo sonst genanntes Element als Bild des negativen Charakters gewählt wird, äussern sich seine dritte und vierte Valenz bestimmt positiv, wie sich aus Verbindung von Methylalkohol mit Chloriden von schwächeren Metallen, besonders mit Antimonchlorid, ergibt, sowie aus derjenigen von Methyloxyd mit starken Säuren«.

Alsdann treffen wir 1888 bei J. F. Heyes¹⁾ in seiner Studie über die »Tetravalenz des Sauerstoffs« eine eingehende Untersuchung dieses Problems; ausgehend von dem verschiedenen Verhalten der Oxyde BaO₂, PbO₂, MnO₂, SnO₂, SiO₂, leitet dieser Forscher die Nothwendigkeit der Annahme eines vierwertigen Sauerstoffes ab und zeigt zugleich die praktische Tragweite derselben, indem er das Auftreten der Krystallwasserverbindungen, die Polymerisationserscheinungen der Essigsäure, der Aldehyde, Cyanate, Metaphosphate u. a., die sogen. Molekularverbindungen u. s. w. auf die wechselnde Valenz, bezw. die Vierwerthigkeit des Sauerstoffes zurückführt.

Im selben Jahre (1888) zeigt R. Meldola²⁾, wie die Annahme eines vierwerthigen Sauerstoffes die Eigenschaften der Azo-β-Naphtolverbindungen mit Leichtigkeit erklären kann. — Die Vierwerthigkeit der Sauerstoffes wird (1894) von J. v. Schroeder³⁾ angenommen, bezw. herangezogen, um die elektrolytische Leitfähigkeit und die Ionenbildung in Wasser zu erklären, wobei das folgende System möglich wäre:



Im nächsten Jahre (1895) tritt Brühl⁴⁾ mit chemischen und physiko-chemischen Gründen für die Quadrivalenz des Sauerstoffes hervor; es muss besonders betont werden, dass durch die Brühl'schen Erwägungen und spectrometrischen Messungen die Frage nach der Werthigkeit des Sauerstoffes eine hervorragende Förderung erfahren, eine praktische Bedeutung und experimentelle Bestätigung gewonnen

¹⁾ J. F. Heyes, *Phil. Mag.* [5] 25, 221, 297 [1888].

²⁾ Meldola, *ibid.* 26, 403 [1888].

³⁾ v. Schroeder, *Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch.* 26, 50 [1894]; vergl. Reychler, *Théories phys. chim.* 242 [1901].

⁴⁾ Brühl, *diese Berichte* 28, 2847, 2866 [1895]; s. a. *Zeitschr. für physikal. Chem.* 1^x, 514 [1895]; *diese Berichte* 30, 163 [1897]; *ibid.* 33, 1710 [1900].

hat: Die von Brühl gezogenen Consequenzen der Vierwerthigkeit und die behauptete Constitution des Wassers und des Wasserstoffhyperoxyds, bezw. das Verhalten des Ersteren als Ionisierungsmittel und des Letzteren gegenüber den elektrischen Wellen, boten Angriffspunkte für die Messung dar und haben hierbei eine günstige Lösung erfahren; ich erinnere nur daran, dass z. B. das $\text{HO} \cdots \text{OH}$, genau im Einklang mit Brühl, eine enorm hohe Dielektricitätsconstante ($D.K = 92.8$) und keine abnorme elektrische Dispersion, d. h. die Abwesenheit von Hydroxylgruppen, ergeben hat¹⁾.

Chronologisch folgen nunmehr die experimentell bahnbrechenden Beobachtungen von Collie und Tickle²⁾, welche (1899) in dem Dimethylpyron eine Sauerstoffverbindung entdeckten, die mit Halogenwasserstoffsäuren u. s. w. Additionsproducte, d. h. Salze vom Typus der (tertiären) Basen lieferten: z. B. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$; $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HBr}$; $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HJ}$; $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$; $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot (\text{COOH})_2$; ferner mit Wein-, Salicyl-, Pikrin-, Chloressig- und Platinchlorwasserstoff-Säure.

Die Beständigkeit und das Verhalten dieser Verbindungen liessen sich nur durch die Annahme eines vierwerthigen Sauerstoffs mit basischen Eigenschaften deuten; wenn der Sauerstoff Phosphor, Schwefel, Stickstoff in Basen vertreten kann, so kann man diese Sauerstoffverbindung als Derivate einer hypothetischen Base, des Oxoniumhydroxyds $\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OH}$, annehmen, analog mit den hypothetischen Basen: $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, $\text{PH}_4 \cdot \text{OH}$, $\text{SH}_3 \cdot \text{OH}$, $\text{JH}_2 \cdot \text{OH}$.

Als einen Beweis für die Salznatur der Verbindungen des Dimethylpyrons mit Säuren führen Collie und Tickle auch die elektrische Leitfähigkeit derselben in wässriger Lösung an; hierbei zeigen die concentrirten Lösungen eine deutliche Abweichung (Verminderung) der Leitfähigkeitswerthe gegenüber den der freien Säuren (Salzsäure und Oxalsäure), wobei mit steigender Verdünnung die Werthe der Salze denen für die Säuren sich nähern, d. h. in grosser Verdünnung ist die Hydrolyse dieser Salze in das freie Dimethylpyron und die Säure HCl und $(\text{COOH})_2$ nahezu vollständig.

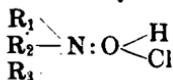
Eine dem Dimethylpyron ähnliche Klasse von Körpern mit vierwerthigem Sauerstoff entdeckte (1899) Kehrman³⁾ in den Azoxoniumsalzen, in denen das Sauerstoffatom Halogene u. a. bindet, d. h. als vierwerthiges Element auftritt.

¹⁾ Calvert, Drude's Ann. 1, 483 [1900]; Brühl, diese Berichte 33, 1710 [1900].

²⁾ Collie und Tickle, Journ. Chem. Soc. 75, 710 [1899].

³⁾ Kehrman, diese Berichte 32, 2610 [1899], 34, 1623 [1901].

Auf die Vierwerthigkeit und die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes nimmt Bezug eine Untersuchung von Willstätter (1900)¹⁾, indem dieser Forscher den Aminoxyden die Constitution



zuschreibt.

Eine systematische Untersuchung und allgemeine Beachtung erfuhr die Frage nach den basischen Eigenschaften des Sauerstoffes erst in allerjüngster Zeit, d. h. mit dem Moment der Veröffentlichung der epochemachenden Studien von A. v. Baeyer und Villiger²⁾: es wurde zum erstenmale der Nachweis gebracht, dass dem Sauerstoff ganz allgemein — und nicht nur in den bisher als Ausnahmefall und mit Reserve betrachteten wenigen Körpern — basische Eigenschaften zukommen. Mit Säuren complexer Zusammensetzung, z. B. $H_4Fe(CN)_6$, $H_3Fe(CN)_6$, $H_3Co(CN)_6$, geben salzartige Verbindungen:

- 1) Körper mit Aethersauerstoff, 2) Alkohole, 3) Säuren,
- 4) Ester, 5) Aldehyde, 6) Ketone,

wobei namentlich dem Dimethylpyron diese Fähigkeit in einem ausgeprägten Grade zukommt.

Anknüpfend hieran wiesen Rosenheim und Stellmann³⁾ auf die Additionsfähigkeit der Ketone, Aether, Ester gegenüber Antimonpentachlorid (bezw. $SbCl_3$) hin und erklären dieselbe durch die basische Natur des Sauerstoffes (s. a. van t'Hoff). Werner⁴⁾ seinerseits hat neue Körperklasse — Carboxonium- und Carbothonium-Salze — entdeckt, welche ebenfalls basischen Sauerstoff enthalten und neues Material zu dieser so brennend gewordenen Frage beizusteuern berufen sind. —

Ein wesentlicher Einwand kann gegen die vorausgesetzte Lehre von der basischen Natur des vierwerthigen Sauerstoffes, bezw. gegen die Salznatur der von Collie und Tickle, sowie von v. Baeyer und Villiger entdeckten Verbindungen erhoben werden: die salzartigen Verbindungen des Pyrons können — statt dem Typus der Sulfoniumsalze sich anzupassen — blosse Molekularverbindungen sein, analog etwa den aromatischen Kohlenwasserstoffpikraten⁵⁾ u. ä.

Die nachstehenden Beobachtungen verfolgen das Ziel, diesen Einwand auf seine Berechtigung zu bepröfen, bezw. den Nachweis zu erbringen, dass das Dimethylpyron thatsächlich »Salze«, d. h. Elektrolyte, zu bilden vermag.

¹⁾ Willstätter, diese Berichte 33, 1636 [1900].

²⁾ A. v. Baeyer und Villiger, Diese Berichte 34, 2679, 3612 [1901].
Verhandlungen der Ges. d. Naturf. u. Aerzte, Chem.-Ztg. 25, 898 [1901].

³⁾ Rosenheim und Stellmann, Diese Berichte 34, 3377 [1901].

⁴⁾ Werner, Diese Berichte 34, 3300 [1901].

⁵⁾ Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 959 [1901].

Die Versuche betrafen: I. den Birotationsrückgang des Traubenzuckers in Gegenwart von Dimethylpyron; bekanntlich ist der Rotationsrückgang der Glykose ein empfindliches Messmittel auf Hydroxylionen¹⁾. Falls nun Dimethylpyron in wässriger Lösung als Base auftritt und Hydroxylionen in messbarer Menge entsteht, so musste solches durch die Birotationsconstante erkannt werden; II. die Vertheilungscoëfficienten von Pikrinsäure bezw. Pikrinsäure und Dimethylpyron zwischen Wasser und Benzol. Falls die Pikrinsäure mit Dimethylpyron ein Salz bildet, so konnte eine Aenderung der Vertheilungscoëfficienten erwartet werden²⁾; III. Gefrierpunktserniedrigung von reiner Salzsäure bezw. Salzsäure und Dimethylpyron in wässriger Lösung; IV. die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit von Dimethylpyron allein, sowie Dimethylpyron mit einer Säure (Pikrinsäure) a) in flüssigem Schwefeldioxyd, b) in Acetonitril, c) in Wasser. —

Zuerst wurde ein colorimetrischer Versuch angestellt, um die Fähigkeit des Dimethylpyrons zur Salzbildung qualitativ zu prüfen: Die Violursäure liefert bekanntlich mit Basen ein violetroth gefärbtes Violursäure-Ion³⁾. Freie Violursäure mit Dimethylpyron gelöst, zeigte jedoch keine augenscheinliche Zunahme der gefärbten Ionen, d. h. dem Dimethylpyron kommt keine ausgesprochene Tendenz zur Salzbildung zu, bezw. das violursäure Salz ist hydrolytisch vollständig gespalten.

I. Birotation des Traubenzuckers.

a) Traubenzucker allein; t = 25°; c = 4; l = 2.0 dcm				b) 1 Mol. Traubenzucker + 1 Mol. Dimethylpyron; t = 25°; c = 4; l = 2 dcm			
ϑ (Zeit in Min.)	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha'_0}{\alpha - \alpha'_0}$	$K_1 = \frac{1}{\vartheta} \log \frac{\alpha_0 - \alpha'_0}{\alpha - \alpha'_0}$	ϑ	α	$\log \frac{\alpha_0 - \alpha'_0}{\alpha - \alpha'_0}$	$K = \frac{1}{\vartheta} \log \frac{\alpha_0 - \alpha'_0}{\alpha - \alpha'_0}$
(0 $\alpha_0 = +8.22^\circ$)	—	—	—	[0 $\alpha_0 = +8.22^\circ$]	—	—	—
5	7.75	0.05429	0.0109	10	7.46	0.09151	0.0092
10	7.40	0.09063	0.0100	13	7.25	0.1261	0.0093
14	7.15	0.13519	0.0097	19	6.88	0.17718	0.0093
19	6.75	0.19894	0.0105	27	6.25	0.29456	0.0109
27	6.27	0.29031	0.0108	30	6.16	0.31426	0.0105
30	6.12	0.32331	0.0108	36	5.78	0.40894	0.0113
36	5.85	0.38087	0.0108	42	5.55	0.47821	0.0114
42	5.62	0.45393	0.0109	[$\infty \alpha'_0 = +4.22^\circ$]	—	—	—
47	5.50	0.49485	0.0105				
($\infty \alpha'_0 = +4.22^\circ$)	—	—	—				
			im Mittel 0.0106				im Mittel 0.0103

¹⁾ Trey, Zeitschr. f. physikal. Chem. 22, 424 [1897], Osaka, ib. 35, 671 [1900]. ²⁾ Vergl. Kuriloff, Zeitschr. f. physikal. Chem. 25, 419 [1898].

³⁾ J. Wagner, Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 314 [1893].

Bei der Umrechnung auf die natürlichen Logarithmen erhalten wir die wirklichen Constanten:

$$K = \frac{0.0106}{0.4343} = 0.0243 \quad \text{und} \quad K = \frac{0.0103}{0.4343} = 0.0237.$$

Die beiden Constanten sind praktisch gleich; wenn wir diesem Ergebniss entgegenhalten die Beschleunigung der Birotation durch so schwache Basen, wie z. B. Anilin¹⁾, so gelangen wir zum Schluss, dass das Dimethylpyron — wenn überhaupt basisch — sehr erheblich schwächer ist als Anilin, jedenfalls keine durch den Birotationsrückgang zu messende Menge Hydroxylionen in wässriger Lösung bildet.

II. Vertheilungscoëfficienten²⁾ zwischen Benzol und Wasser.

$$t = 18.5^{\circ}.$$

a) Pikrinsäure allein			b) 1 Mol. Pikrinsäure + 1 Mol. Dimethylpyron, $v = 32$; die weiteren Verdünnungen wurden durch Zusatz von $\frac{1}{64}$ norm. Dimethylpyronlösung erhalten		
v_1	v_2	$\frac{c_b}{c_w}$	v_1	v_2	$\frac{c_b}{c_w}$
32	97	2.03	32	94	1.94
64	153	1.39	64	154	1.41
128	252	0.96	128	251	0.96

v_1 = Verdünnung in Litern pro Mol. vor dem Schütteln der wässrigen Lösung mit Benzol.

v_2 = Verdünnung in Litern pro Mol. nach der Vertheilung zwischen Wasser und Benzol.

$\frac{c_b}{c_w}$ = Verhältniss der Concentrationen der Pikrinsäure in Benzol und in Wasser.

Die Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation der Pikrinsäure und die Berechnung der Vertheilungsconstante $K = \frac{c_b}{c_w(1-a)}$ unterblieb, da hierbei keine constanten Zahlen resultirten. — Für den vorliegenden Zweck kommen in Betracht die Zahlen für $\frac{c_b}{c_w}$; wir erkennen unschwer, dass bei Zusatz von Dimethylpyron in concen-

¹⁾ Osaka, Zeitschr. f. physikal. Chem. 35, 691 [1900].

²⁾ Vergl. z. B. die Studien von Calvert an Hydroperoxyd und Natronlauge, Zeitschr. f. physikal. Chem. 38, 513 [1901]; Jüttner, an Aether + Chlorwasserstoff, ib. 38, 56 [1901]; Hantzsch und Vogt (Hydratbildung), ib. 38, 705 [1901].

trirteren Lösungen ($v = 32$ L pro Mol. Pikrinsäure) eine Abnahme des Vertheilungscoefficienten von $\frac{c_b}{c_w} = 2.03$ (für die Pikrinsäure allein) auf $\frac{c_b}{c_w} = 1.94$ pro Pikrinsäure + Dimethylpyron sich einstellt, d. h. die Pikrinsäure ist mit dem Dimethylpyron zusammengetreten und (bei $v = 32$) existirt Letzteres als Pikrat in wässriger Lösung. Bei fortschreitender Verdünnung, selbst bei Anwendung von überschüssigem Dimethylpyron ($1/64$ -norm. Lösung diene zum Verdünnen), spaltet sich das Pikrat leicht in freie Pikrinsäure und Dimethylpyron, in Folge dessen die Vertheilungscoefficienten denen der Pikrinsäure allein gleich werden: 1.39 bezw. 1.41, 0.96 bezw. 0.96. —

III. Gefrierpunktserniedrigung.

Die Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung bezog sich 1) auf eine molekulare Lösung des Dimethylpyrons in Wasser, 2) auf Salzsäurelösungen von bekanntem Molekulargehalt, 3) auf molekulare Gemische von Dimethylpyron und Salzsäure, wobei Letztere in wachsenden Mengen zugefügt wurde.

Tabelle A.

H ₂ O ccm	$1/1$ HCl ccm	Beobachteter Gefrierpunkt t:	Hieraus Gefrierpunkts- Depression Δ_1
10	+	—	3.148 ⁰
10	+	1	2.818
10	+	2	2.539
10	+	3	2.302

Tabelle B.

H ₂ O ccm	HCl ccm	Dimethylpyron g	Gefrierpunkt t	Depression Δ_2	$\Delta_2 - \Delta_1$	Hieraus M gef. = Mol.-Gew. des Dimethylpyrons
10	+	—	3.145 ⁰	—	—	—
10	+	0.1262	2.960	0.185 ⁰	0.185 ⁰	128.9 = M ₀ = Mber.
10	+	1	2.665	0.480	0.150	145.1
10	+	2	2.424	0.721	0.112	178.6
10	+	3	2.209	0.936	0.090	205.6

Aus dem Gang der Molekulargewichte für das in salzsaurer Lösung befindliche Dimethylpyron erkennen wir unschwer, dass dasselbe mit zunehmender Salzsäuremenge verschwindet, d. h. sich

Base ist, als das Wasser. Wir werden später aus den Daten der elektrischen Leitfähigkeit eine vollkommene Bestätigung der Grössenordnung von K_b erhalten.

IV. Leitfähigkeitsmessungen.

Nachdem durch die vorangeschickten physiko-chemischen Methoden dargethan worden war, dass Verbindungen des Dimethylpyrons mit Säuren (Pikrinsäure, Salzsäure) in wässrigen Lösungen und bei grösseren Concentrationen Bestand haben, galt es, die Elektrolytnatur dieser Combinationen nachzuweisen.

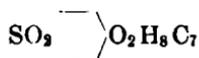
Als Lösungsmittel dienten: 1. flüssiges Schwefeldioxyd, 2. Acetonitril und 3. Wasser.

1. In flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel¹⁾.

$$t = 0^\circ.$$

Versuchsreihe I.			Versuchsreihe II.	
v	μ		v	μ
12.83	2.19		17.76	3.44
29.25	4.05 (nach 24-stündigem Stehen unverändert!)		28.24	5.16
62.13	6.33		52.82	7.65
130.8	13.25		148.0	13.55
267.2	18.14		312.5	17.85.

Die beiden Reihen zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung; sie thun dar, dass das Dimethylpyron in flüssigem Schwefeldioxyd ein relativ guter Elektrolyt ist, der bei fortschreitender Verdünnung eine starke Zunahme der Leitfähigkeitswerthe zeigt. Es liegt nahe, in der Lösung die Bildung eines Salzes von der Form



anzunehmen, welches die Ionen SO_2 und $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ liefern könnte.

Aehnlich liegen die Verhältnisse ja auch für die tertiären Stickstoffbasen im flüssigen Schwefeldioxyd²⁾.

2. In Acetonitril als Lösungsmittel.

$$t = 25^\circ.$$

	Dimethylpyron	Tribromessigsäure		1 Mol. Dimethylpyron + 1 Mol. Tribromessigsäure		
v	20	20	40	20	40	80
μ	0.0192	0.081	0.077	2.54	0.99	0.34

¹⁾ Ueber die Arbeitsmethode vergl. Walden und Centnerszwer, Bull. l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg (Juni 1901), S. 6.

²⁾ Walden und Centnerszwer, ib. S. 58.

Wir erkennen Folgendes: 1. das Dimethylpyron ist in Acetonitrillösung ein überaus schwacher Elektrolyt; 2. die Tribromessigsäure ist ebenfalls nur sehr wenig elektrolytisch gespalten; 3. die Combination beider stellt jedoch einen erheblich besser leitenden Körper dar, und dieser Umstand kann nur einer augenscheinlichen Salzbildung zugeschrieben werden. Dieses Salz ist jedoch einer schnellen Veränderung zugänglich; mit zunehmender Verdünnung zerfällt es wieder in seine schlecht leitenden Componenten (schnelle Abnahme der μ -Werthe mit ansteigender Verdünnung); ferner sind die μ -Werthe für jede einzelne Verdünnung zeitlich veränderlich; nach kurzem Stehen (1—3 Minuten) der Salzlösung im Widerstandgefäß sinken die Zahlen schnell und repräsentiren bald nur $\frac{2}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der Anfangswerthe.

3. In Wasser als Lösungsmittel.

Zu allererst wurde nachgesehen, ob das freie Dimethylpyron ein messbares, elektrisches Leitvermögen besitzt.

Dimethylpyron.

t = 25° v	$\mu_{\text{corr.}}$	100 m	K	Harnstoff	
				v	μ
32	0.096	0.0475	7.1×10^{-9}	32	0.071
64	0.141	0.0698	7.6×10^{-9}	64	0.112
128	0.204	0.1080	8.0×10^{-9}	128	0.151
256	0.256	0.127	6.3×10^{-9}	256	0.263
512	0.360	0.178	6.2×10^{-9}		

$$\mu_{\infty} = 202 \text{ (K} = 7.5 \times 10^{-9} \text{?)}$$

Es ergibt sich, dass das Dimethylpyron eine sehr schlecht leitende Substanz ist; die $\mu_{\text{corr.}}$ wurden durch Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers erhalten und können nur als eine rohe Annäherung gelten, da die Leitfähigkeit des Wassers erheblich war ($\lambda = 3.45 \times 10^{-6}$), jedenfalls zu beträchtlich, um eine genaue Ermittlung der Affinitätsconstante K zu ermöglichen; μ_{∞} wurde durch Schätzung ausgewerthet, indem für die Wanderungsgeschwindigkeit des HO-Ions = 167¹⁾ gesetzt, für das Dimethylpyronion $\text{C}_7\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}$ = 18 Atome die Wanderungsgeschwindigkeit = 35 angenommen wurde, was (nach Bredig) der Werth für tertiäre ringförmige Basen mit etwa 18 Atomen ist, hiernach ist $\mu_{\infty} = 167 + 35 = 202$. Zum Vergleich habe ich die molekulare Leitfähigkeit des Harnstoffs nach den Messungen von Trübsbach²⁾ hergesetzt; es ergibt sich, dass

¹⁾ Bredig, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 232 [1894].

²⁾ Trübsbach, ib. 16, 709 [1897].

das Dimethylpyron eine stärkere Base ist als der Harnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Unter I. hatten wir constatirt, dass das Dimethylpyron schwächer ist als Anilin: wir kennen daher nunmehr eine untere und obere Grenze der basischen Eigenschaften, d. h.

Harnstoff < Dimethylpyron < als Anilin.

Dimethylpyron und Pikrinsäure.

Aus den Vertheilungsversuchen und den Gefrierpunktermittelungen hatten wir erfahren, dass das Dimethylpyronpikrat in concentrirten wässrigen Lösungen existenzfähig ist, d. h. dass neben sehr viel hydrolysirtem Salz ein geringer Theil unzersetzt vorhanden ist. Zur Zurückdrängung der Hydrolyse ist nun bei Salzen schwacher Basen wiederholt ein einfacher Kunstgriff angewandt worden, nämlich der Zusatz eines genügend grossen Ueberschusses der freien Base¹⁾; die direct gemessene Leitfähigkeit M_v einer hydrolytisch gespaltenen Salzlösung setzt sich nämlich zusammen aus μ_v , d. h. der Leitfähigkeit des ungespaltenen Salzes, ferner aus μ_{ac} , d. h. der Leitfähigkeit der in Freiheit gesetzten Säure, während die Leitfähigkeit der in Freiheit gesetzten Basen vernachlässigt werden kann, also M_v ²⁾ = $(1-x)\mu_v + x \cdot \mu_{ac}$, wobei x = der Bruchtheil des zu Säure und Base hydrolysirten Salzes ist. Je kleiner nun x wird, desto mehr nähert sich $M_v = \mu_v$. In unserem Fall konnte — aus Mangel an Material — kein genügender Ueberschuss der Base (Dimethylpyron) zugefügt, daher auch nicht μ_v direct bestimmt werden. Für μ_v konnten aber die Daten angenähert richtig errechnet werden, indem μ_∞ = den Wanderungsgeschwindigkeiten des Dimethylpyronions + den des Pikrinsäureions ist; für die Ersteren hatten wir soeben den Werth 35 angenommen, für das Pikrinsäureion giebt Bredig³⁾ den Werth 31.5 an. Hieraus erhalten wir $\mu_\infty = 35 + 31.5 = 66.5$ als die molekulare Leitfähigkeit des nicht hydrolysirten Dimethylpyronpikrats bei unendlicher Verdünnung. Aus μ_∞ finden wir leicht μ_v unter Benutzung der von Bredig (l. c.) gegebenen Tabelle für d_v , wenn $\mu_\infty = \mu_v + d_v$.

Kennen wir μ_v durch Rechnung, und haben wir M_v , sowie μ_{ac} (d. h. in unserem Fall die Leitfähigkeit der freien Pikrinsäure bei v) durch Messung bestimmt, so ermitteln wir aus der obigen Gleichung den Bruchtheil x des hydrolysirten Salzes, also $x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{ac} - \mu_v}$.

¹⁾ Vergl. z. B. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 214; Winkelblech, ib. 36, 556 [1901].

²⁾ Walker, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 319; Bredig, ib. 13, 213 [1894].

³⁾ Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 198, 233.

Ist x bekannt, so finden wir nach Arrhenius¹⁾ das Verhältniss der Affinitätsconstante der schwachen Base K_b zur Affinitätsconstante des Wassers K_w , und zwar: $\frac{K_b}{K_w} = \frac{v(1-x)}{x^2}$.

Da die Affinitäts-(Dissociations-)Constante K_w des Wassers genügend genau bekannt ist, $K_w = 1.2 \times 10^{-14}$, so finden wir auch K_b , d. h. die Affinitätsconstante unserer Base, d. h. des Dimethylpyrons.

$t = 25^0$	Pikrinsäure allein ²⁾	1 Mol. Pikrinsäure + 1 Mol. Dimethylpyron, verdünnt mit Wasser	1 Mol. Pikrinsäure + 1 Mol. Dimethylpyron, verdünnt mit $\frac{1}{64}$ -n.-Dimethylpyronlösung
v	μ_{ac}	M_v	M_{v_0}
16	308.0	—	285
32	322.9	308.8	307(?)
64	334.7	334.9	327
128	341.3	340.0	336
256	344.6	345.0	—
512	345.8	344.8	—
1024	345.6	344.9	—

Aus dieser Tabelle sehen wir, welch' ein grosser Einfluss dem Zusatz von überschüssiger Base in Bezug auf die Beständigkeit des gebildeten Pikrats zukommt, und dass ein beachtenswerther Bruchtheil (ca. 10 pCt.) desselben unzersetzt neben dem hydrolysirten Theil (ca. 90 pCt.) bei $v = 16$ existirt. Auf Grund der oben gegebenen Gleichungen und der soeben tabellirten Messungsergebnisse erhalten wir nunmehr Folgendes:

v	M_{v_0}	μ_v	μ_{ac}	$x = \frac{M_{v_0} - \mu_v}{\mu_{ac} - \mu_v}$	$\frac{K_b}{K_w} = \frac{v(1-x)}{x^2}$
16	285	48.6	308	0.9113	1.7
32	307 (?)	52.6	323	0.9408 (?)	2.2 (?)
64	327	55.6	335	0.972	1.9
128	336	58.6	341	0.985	2.0

im Mittel 2.0

Also, $\frac{K_b}{K_w} = 2.0$ für das Dimethylpyron als Base, hieraus ergibt sich die Affinitäts-(Dissociations-)Constante des Dimethylpyrons

$$K_b = 2.0 \times 1.2 \times 10^{-14} = 2.4 \times 10^{-14}.$$

Vergleichen wir nunmehr diesen Werth für K_b mit dem oben aus den Gefrierpunktserniedrigungen ermittelten Werth, so finden wir eine

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 17; Bredig, ib. 13, 321 Winkelblech, ib. 36, 556.

²⁾ Vergl. auch Bader, ib. 6, 300.

der Grössenordnung, sowie der absoluten Grösse nach überaus befriedigende Uebereinstimmung, und zwar

$$K_b \text{ aus den Leitfähigkeitsmessungen (} t = 25^0 \text{)} = 2.4 \times 10^{-14},$$

$$K_b \text{ » » Gefrierpunktmessungen (} t = 0^0 \text{)} = \frac{3 \times 10^{-14}}{10},$$

$$\text{im Mittel demnach } K_b = 3 \times 10^{-14};$$

gleich Affinitätsconstante des Dimethylpyrons als Base.

Durch Gegenüberstellung dieser Grösse für K_b des Dimethylpyrons mit den entsprechenden Werthen anderer schwacher Basen werden wir eine anschaulichere Vorstellung der basischen Functionen des Dimethylpyrons gewinnen:

$$\text{Für Harnstoff } ^1): \quad \frac{K_b}{K_w} = \text{nahezu Null,}$$

$$\text{» Taurin } ^1): \quad \frac{K_b}{K_w} = \text{nahezu Null,}$$

$$\text{» Wasser:} \quad K = 1.2 \times 10^{-14},$$

$$\text{» Dimethylpyron: } K_b = 3 \times 10^{-14},$$

$$\text{» Betain } ^1): \quad K_b = 7.6 \times 10^{-13},$$

$$\text{Für Asparagin } ^1): \quad \frac{K_b}{K_w} = 150, \text{ daraus } K_b = 1.8 \times 10^{-12},$$

$$\text{» Leucin } ^1): \quad \frac{K_b}{K_w} = 221, \text{ daraus } K_b = 2.7 \times 10^{-12},$$

$$\text{» Glykocoll } ^1): \quad \frac{K_b}{K_w} = 243, \text{ daraus } K_b = 2.9 \times 10^{-12},$$

$$\text{» Anilin } ^2): \quad \frac{K_b}{K_w} = 41000, \text{ daraus } K_b = 5.3 \times 10^{-10},$$

$$\text{» Ammoniak } ^3): \quad K_b = 2.3 \times 10^{-5}.$$

Demnach ist das Dimethylpyron etwa 10^9 Mal schwächer basisch als Ammoniak, 20000 Mal schwächer als Anilin, etwa 100 Mal schwächer als Glykocoll und Asparagin, und 30 Mal schwächer als Betain, dagegen stärker als Taurin und Harnstoff, sowie Wasser. Naturgemäss machen diese Daten keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit; die Kleinheit der Dissociationsconstante des Dimethylpyrons bringt es mit sich, dass die Versuchsfehler (Verunreinigungen des Dimethylpyrons, des Lösungsmittels) sehr erheblich ausfallen; die Genauigkeit wird ferner beeinflusst durch die Labilität des Salzes, indem das Dimethylpyronpikrat auch in concentrirten Lösungen ($v = 16$) Schwankungen der Leitfähigkeitswerthe M_v giebt, d. h. wachsende Abnahme von M_v beim Stehen der Salzlösung im Wider-

¹⁾ Winkelblech, l. c. 561, 577, 587 [1901].

²⁾ Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 322 (11, 830); Osaka, ib. 35, 691.

³⁾ Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 294 [1894].

Antheil des Dimethylpyron-Natronsalzes x , und daraus das Verhältniss der Affinitätsconstante des Dimethylpyrons (als Säure) K_s zur Dissoziationsconstante des Wassers K_w ermitteln, und zwar $x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{NaOH} - \mu_v}$

worin M_v die direct beobachtete elektrische Leitfähigkeit des partiell hydrolysirten Salzes bedeutet (die weiteren Verdünnungen wurden mit $1/64$ -Dimethylpyronlösung gemacht), μ_v ist die errechnete Leitfähigkeit des nicht hydrolysirten Salzes, wobei $\mu_\infty =$ Wanderungsgeschwindigkeit des Na-Ions + der des Dimethylpyronions (als Säureion) $= 49.2 + 28 = 77.2$ angenommen wurde, und daraus wurden die

Werthe μ_v durch Interpolation abgeleitet. Alsdann ist $\frac{K_s}{K_w} = \frac{v(1-x)}{x^2}$.

Tabelle B.

v	x	(1 - x)	$\frac{K_s}{K_w} =$
4	0.865	0.135	0.723
8	0.910	0.090	0.869
16	0.966	0.034	0.582
(32)	0.964	0.036	1.240

} i. M. 0.73.

$\frac{K_s}{K_w} = 0.73$; daraus ergibt sich $K_s = 0.73 \times 1.2 \times 10^{-14} = 0.88 \times 10^{-14}$, d. h. die Affinitätsconstante der Säure Dimethylpyron $K_s = 0.88 \times 10^{-14}$, also von derselben Grössenordnung wie die Constante K_b für das basische Dimethylpyron.

Diese Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen thun also dar, dass die obige Vermuthung ihre Berechtigung hatte: das Dimethylpyron ist thatsächlich auch eine schwache Säure, also eine Verbindung mit amphoterem Charakter und vermag sowohl H-Ionen, als auch HO-Ionen zu bilden. Nunmehr wird uns auch theilweise verständlich, dass dieser Körper trotz seiner ausgesprochenen Tendenz zur Salzbildung ein so schwacher Elektrolyt ist und warum die Resultate der Leitfähigkeitsmessung an dem freien Dimethylpyron nicht die aus den anderen Methoden resultierende Dissoziationsconstante K_b ergeben; dieser Werth fiel nämlich erheblich höher aus und kommt jedenfalls einem salzartigen Elektrolyten zu, etwa einem sogenannten »inneren Salz«.

Weitere Messungen an der Base bezw. der Säure Dimethylpyron mussten vorderhand unterbleiben, da der mir zur Verfügung stehende Vorrath von Dimethylpyron (1.5 g) bei den zahlreichen Messungen verbraucht worden war. Diese Menge verdanke ich Hrn. Geheimrath

Professor Dr. A. v. Baeyer; ich kann nicht umhin, meinem hochverehrten Lehrer für sein Entgegenkommen herzlichst zu danken¹⁾.

Zum Schluss noch einige allgemeine Bemerkungen.

Betrachten wir die nachstehenden Reihen der chemischen Elemente in der periodischen Anordnung etwas genauer:

Gruppen:	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Li	Be	Bo	C	N	O	F
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl u. s. w.

Wir wissen bereits, dass die Fähigkeit zur Basenbildung, bezw. zur Bildung von amphoteren²⁾ Elektrolyten vorkommt: in der I. Gruppe (der Wasserstoff als H-Ion, die Alkalien u. s. w.); in der II. Gruppe die Erdalkalibasen, die amphoteren Elektrolyte der Basen des Berylliums, Zinks u. a.; in der III. Gruppe die amphoteren Hydroxyde des Aluminiums, Galliums, Thalliums u. s. w.; in der IV. Gruppe der Kohlenstoff, ferner Titan-, Zinn-, Blei-Oxyde, in der V. Gruppe Stickstoff-, Phosphor-, Vanadin-, Arsen-, Antimon-, Wismuth-Oxyde; in der VI. Gruppe Schwefel-, Selen-, Tellur-Basen, Chromoxyde, Molybdänoxyde, Uranhydroxyde; in der VII. Gruppe Mangandioxyd. Zu dieser bekannten Reihe kommt nun der Sauerstoff als amphoterer Element, welches sowohl basische, als auch saure Eigenschaften ertheilen kann. Ich möchte noch auf die Borsäure, Kieselsäure und Tellursäure hinweisen und die Ansicht aussprechen, dass man diesen »Säuren« ebenfalls schwach basische Functionen zuerkennen kann. Die Borsäure besitzt die Fähigkeit, mit Hydroxylgruppen basenähnlich zu reagiren (Wein-, Aepfel-, Zucker-Säuren, Zuckerarten u. a.), sie giebt Polyborsäuren, complexe Säuren mit Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w.

Die Kieselsäure ist ja eine überaus schwache Säure und hat die bemerkenswerthe Tendenz, zu complexen Säuren (mit Phosphor-, Molybdän-, Wolfram-Säure) sich zusammenzulagern, gleichsam Silicate mit diesen Säuren zu bilden, sowie Polykieselsäuren zu bilden. Das amphotere Wasser besitzt ja die gleiche Tendenz. Die Tellursäure ist merkwürdiger Weise nahezu neutral, jedenfalls eine »Säure« von der Stärke des Schwefelwasserstoffs³⁾. Nur die VII. Gruppe — ausgenommen die Manganoxyde — scheint keine Neigung zur Bildung basischer, bezw. amphoterer Stoffe zu documentiren. Es dürfte trotzdem nicht unwahrscheinlich sein, dass auch die Halogene diese Fähigkeit besitzen; ich verweise nur auf die unterchlorige Säure

¹⁾ Die vorstehende Untersuchung ist ein Beispiel dafür, eine wie ökonomische Arbeitsart die physiko-chemischen Messmethoden ermöglichen, da die umfangreichen und mannigfaltigen Untersuchungen insgesamt nur — 1.5 g Dimethylpyron consumirten.

²⁾ Vergl. Winkelblech, Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 546 f. [1901].

³⁾ Gutbier, diese Berichte 34, 2144 [1901].

HOCl, welche ein Nichtelektrolyt ist¹⁾, mit Basen trotzdem Salze bildet und mit Säuren reagirt.

Diese Betrachtungen sind dem Experiment direct zugänglich; sie sind während der vorliegenden Arbeit entstanden und sollen demnächst weiter geprüft werden, im Zusammenhang mit anderen Körpern, welche basischen — richtiger gesagt — amphoteren Sauerstoff enthalten.

Es erübrigt mir noch, meinen Assistenten, den HHrn. DDr. Centnerszwer und v. Zawidzki, für ihre sachkundige und so eifrige Mitarbeit an den obigen Messungen meine volle Anerkennung und einen tiefgefühlten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Riga, Physico-chem. Laborat. des Polytechnicums, ^{19. Nov.} _{2. Dec.} 1901.

624. O. Fischer und M. Rigaud: Ueber Benzimidazole.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. December 1901.)

Wie kürzlich (diese Berichte 34, 930 [1901]) mitgetheilt wurde, gelang es bisher nicht, die im Benzolkern substituirten Benzimidazole, wie z. B. das aus 1.3.4-Toluyldiamin und Eisessig entstehende Tolimidazol in zwei nach der Lagerung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung verschiedenen Isomeren zu gewinnen. Da man jedoch zwei in diesem Sinne isomere *N*-Aethylverbindungen dieses Imidazols kennt, so schien es vielleicht möglich, durch Entäthyliren derselben zu verschiedenen Tolimidazolen zu gelangen. Es zeigte sich jedoch, dass dabei nur ein und dieselbe Verbindung entsteht. Nach diesen Befunden dürfte es sich daher auch hier um virtuelle Tautomerie im Sinne von Pechmann handeln, der eine solche bekanntlich bei den analog constituirten Amidinen mit Sicherheit nachgewiesen hat.

Ueber die Aufspaltung (s. l. c.) der zweifach *N*-alkylyrten Imidazole durch Hydrolyse (Natronlauge) ist dann zu bemerken, dass diese verzögert wird durch verschiedene Factoren. Zunächst, wie schon früher bemerkt, durch am μ -Kohlenstoff befindliche Radicale, zweitens durch Substituenten im Benzolkern — zwei Methylgruppen im Benzolkern vermögen bereits die Hydrolyse zu verhindern. Das aus 1.3-Dimethyl-4.5-xylendiamin und Ameisensäure entstehende Imidazol giebt ein durch Natronlauge eben so wenig spaltbares *N*-Dimethylproduct, wie das schon beschriebene, analog gebante *N*-Dimethylnaphtimidazol. Endlich wirken auch die an den beiden Stickstoffatomen sitzenden Radicale, je nach ihrer Grösse, verzögernd auf die Hydrolyse. Es sind

¹⁾ Jakowkin, diese Berichte 30, 519 [1897].